Barium-free radiopaque dental glass and polymer dental glass composite material

Publication date: 2000-05-04 DE198493	1388 (C2) 132 (A1)
	132 (A1)
	132 (B1)
Applicant(s): SCHOTT GLAS [DE]	
Classification:	3430 (A)
- international: A61K6/027; A61K6/06; A61K6/083; C03C3/062; C03C3/064; C03C3/066; C03C3/068; C03C3/087; C03C3/093;	more >>
C03C3/062; C03C3/076; C03C4/00; C08K3/00; C08L33/00;	cuments:
(" ** */, *******************************	173 (C2)
	143 (C1)
Application number: DE19981049388 19981027	744 (A1)
Priority number(s): DE19981049388 19981027	357 (A1)
□ DE37888	16T (T2)

more >>

Abstract not available for DE 19849388 (A1) Abstract of corresponding document: EP 0997132 (A1)

Barium free X-ray opaque dental plass has a refractive index = 1.47-1.70 and includes: (A) 20-45 wt % silicon dioxide (SiO22), (B) 5-55 wt % silicon dioxide model (Al203), (C) 2-20 wt % zirconium codie (Al203), (C) 2-20 wt % zircondium codie (Al203),

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Aktenzeichen:
 Anmeldetag:

43 Offenlegungstag:

198 49 388.6 27. 10. 1998 4. 5. 2000

(7) Anmelder:

Schott Glas, 55122 Mainz, DE

(2) Erfinder:

Kunert, Christian, 55118 Mainz, DE; Kessler, Susanne, 84030 Ergolding, DE; Paschke, Hartmut, Dr., 84030 Ergolding, DE; Weitzel, Alwin, 55120 Mainz, DE; Wölfel, Ute, 55130 Mainz, DE

Entgegenhaltungen:

Lingegermantangen.				
DE	44 43 173 C2			
DE	43 23 143 C1			
DE	40 23 744 A1			
DE	32 48 357 A1			
DE	37 88 816 T2			
US	56 79 710			
US	52 15 459			
US	47 75 592			
US	42 15 033			
US	39 71 754			
JP	61-2 15 234 A			
JP	05-3 31 017 A			
JP	06-39 031 A			

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(3) Bariumfreies röntgenopakes Dentalglas und Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein barlumfreies röntgenopaktes Pentalglas, ein das Glas enthalendes Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung als Zahnfüllung, wobel das Dentalglas folgender Zusammensetzung fin Gew-%1 aufweist: Sloy 20-45, Ajo., 5-35, Bo., 1-10. Nayo. 1-10, K.90. 0-8, c.90. 0-85, Summe aller Altkalimetall-Oxide 1-15, Ca0. 0-8, 5r0. 0-27, Zn0. 2-20, Zro., 2-10, P.jo. 0-10, La., 20, -10, F. 2-20, der Gesamtgehalt am Bo.y. Zno. Zro. yund La., 20, 2-20 Gew-%: ist, und die Brechzahl n_d des Dentalglasses im Bereich von 147 bis 1,70 lieg in

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein bariumfreies röntgenopakes Dentalglas, ein das Glas enthaltendes Dentalglas-Kunststoff-Komposit sowie deren Verwendung.

Für Zahnfüllungen werden in zunehmendem Maße Dentalglas-Kunststoff-Komposite eingesetzt, um mögliche Nebenwirkungen von Amalgam-Füllungen zu umgeben und um einen besseren ästhetischen Eindruck zu erzielen. Dentalglas-Kunststoff-Bionoposite bestehen in der Regel aus einem anonganischen Anteilt und einem organischen Kunststoff-Bionot-Der anonganische Anteil besteht überwiegend aus Glaspulver. An das verwendete Glaspulver werden neben den für eine gute Füllung notwentigen Pulverziegenschaften auch noch bestimmte Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eisenschaften des für das Pulver zu verwendenden Glasses gestellt.

Das Glaspulver muß hinsichtlich der Brechzahl möglichst gut an die verwendete Kunstharzmatrix angepaßt sein, um die teiltransparente Erscheinung von natürlichem Zahnschmelz zu imitieren und damit den hohen ästhetischen Anforderungen zu genügen.

Brechzahldifferenzen zwischen Glas und Kunstharz über 0,05 bewirken eine unerwünscht hohe Opazität des Dental-15 elas-Kunststoffverbundes und sind daher zu vermeiden.

Darüber hinaus muß das Glaspulver bei der Herstellung der Komposite eine gute Verarbeitbarkeit sowie ein günstiges Abbindeverhalten besitzen und nach der Aushärtung eine hohe Festigkeit gewährleisten.

Weiterhin wichtig ist, daß die thermische Austehnung des Dentalglas-Kunstsoff-Komposits im Verwendungsbereich der Füllung od. h. bei Tunpernuten zwischen 90°C und 10°C der des Zahnmatriells angegelitist, um sicherzustellbag der der Füllung eine ausreichende Tempenaturwechselbestlundigkeit aufweist. Gerade durch den Wechsel von kalten und heißen Speisen ist hier die Gefahrt gegeben, daß sich die Füllung durch derartigte hermische Wechselbeslatung lockett und sich somit ein Spalt zwischen Füllung und Zahn bildet, der einen bevorzugten Angriffspunkt für Sekundärkaries dar-

Üblich ist ein möglichst kleiner Ausdehnungskoeffizient für das Glas, weil damit die verhältnismäßig hohe thermische
Ausdehnung des Kunstharz-Binders kompensiert werden kann.

Die Röntgenopazitit von Dentalgilssem oder -materialien wird nach DIN ISO 4049 relativ zur Röntgenabsprüpro von Aluminium als Aluminium-Gleichwertdicke (A4-GWD) angegeben. Die A1-GWD) tist die Dicke ohner Aluminium-Probe, die die gleiche Absorption bewirkt wie eine 2 mm dicke Probe des zu prüfenden Materials. Eine A1-GWD von 4 mm bedeutet also, daß ein Glissplättschen von 2 mm Dicke dieselbe Röntgensatwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättschen von 4 mm Dicke. Von röntgenopaken Dentalgisern wird eine A1-GWD von mindestenst 4 mm gefordert. Dadurch ist im Elinsatz als Zahnfüllung auf Röntgensatfinahmen eine ausreichend gute Unterscheidbarkeit zwischen Füllung und Zahnsubstanz sichergestellt. Aufretende Spalten und Karsie können gut erkennt werden.

Weiterhin muß eine gute chemische Beständigkeit des Glaspulvers gegen Wasser, Säuren und Laugen zu einer langen Lebenschauer der Zahnfüllung beitragen. Wegen möglicher toxischer Nebenwirkungen soll auf die Verwendung von Barium-Bestandteilen in dem Glas verzichtet werden, obwohl diese Bestandteile eine gute Röntgenopazität bervorrufen. Die Verwendung von bleihaltigen Bestandteilen ist aus toxischen Gesichtspunkten ebenfalls umerwünscht.

Die DE 32 48 357 A1 beschreibt einen pulverförmigen Dentalwerkstoff auf der Grundlage von Calciumaluminiumfluorosilicatgläsem (a) und für Dentalzwecke üblichen Metallen (b) und weiteren Komponenten, der dadurch gekennzeichnet ist, das er wenigstens einen Tell von (e) als gesinterte Mischenug mit (b) enthile. Die verwendeten Dulev von
de besteben aus (Gew.-% berechnet als Oxide) SiO₂ 20-60, Al₂O₃ 10-50, CaO 1-40, F 1-40, Na₂O 0-10, P₂O₅O-10 und
insgesamt U-20 Gew.-%, berechnet als Oxide, an B, Bi, Zn, Mg, Sn, Tl, Zr, La oder anderen dreiwertigen Lanthanidoxiden, K, W, Ge

Die US 5,215,459 betrifft die Verwendung von Glasionomerzementon für gestuerte Geweberegenerationen. Die für das Glasputere genanten Zussammensetzungsbereiche en tipze-ende nin 1D E3 244 357 Al genannten mit zusstlztlich Ss Co als fakultativen Bestandteil mit 0-40 Gew.-%, wobei CsO und/oder ScO wenigstens 1 Gew.-% beträgt. Um das Glas röttepensichbier zu machen, können 10 bis 20 Gew.-% Ea-go, härungsgefigt werden.

Die in den oben genannten Schriften beschriebenen Gläser weisen einen verhältnismäßig geringen Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO₂ ZrO₂ und La₂O₃ (≤ 20 Gew.-%) auf.

Die US 4,775,592 beschreibt ein Fluoroaluminosilicatglas-Pulver für die Verwendung als Dentalglasionomerzement, desen Oberfläche mit einem Metalliftuorid oder einem Fluoro-Komplexsalz nachbehandelt ist. Die aufwendige Nachbehandelt siet hierbei dazu, die erforderlichen Verarbeitungseigenschaften sowie eine hohe Druckfestigkeit des Zements zu erzielen. Die Zussammensetzung des verwendeten Fluoroaluminosilicatglas-Pulvers kann in einem weiten Zusammensetzungsbereich liegen. Bs wird begestellt durch Erschmelzen der Komponenten in (Gew. %) SiO₂ 2-5O, Al₂O₃ 15–40, F 10–40 und Phosphat 0–20. Dabei kann F als Fluorid von Zn, Al, Y, La, Zr, Alkalien und Erdalkalien und 5 Phosphat als Phosphat von Alkalien, Erdalkalien, Zn, Al, Y, La, Zr eingeführt werden. In das Glas können auch Y, La-, Tr, Tr, Zr und Erdalkaliede eingeführt werden.

In der JP 61-215234 A wird eine Glaszusammensetzung für die Verwendung als Glasionomerzement, geeignet als Dentalzement, beansprucht. Be wird ein weitgefaßter Zusammensetzungsbereich, bestehend aus einer Veltzahl möglicher Komponenten beansprucht. Nach der Schrift ist es dennoch nur möglich, Gläser mit einer relativ niedrigen Berechsozahl in einem zudem engem Bereich von 1,46 bis 1,06 einzustellen. Gläser mit Brechzahlen im für neuartige Dentalmaterialien günstigen Bereich -1,60 werden nicht beschrieben. Dabei ist ein Be-Gehalt von biz 20 Seu--% möglich ber in zwei Beispielen angegebene Ba-Gehalt von 20,31 und 3,92 Gew.-% ist aus toxikologischen Gründen bedeutlicht und entspricht nicht den Befordernissen an moderne Deutalgläser. Auffallend bei dieser Schrift und der US 4,775,592 ist der beauspruchte hohe F-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-% sowie der fakultait ve Gehalt am B³⁺ und P⁵⁺ von jeweils 0 bis 8 Gew.-6 (00 Kg.-7). Die Herstellung eines ungetrübten Dentalgläses mit hohem F-Gehalt von zwingende Anwessenbeit von B³⁺ undoder P³⁺ ist erkwierig.

Die US 3,971,754 beschreibt die Herstellung eines Zahnfüllmaterials unter Verwendung eines barium-, zink- und zirkoniumfreien Glases, welches zur Einstellung einer Röntgenopazität Oxide und Carbonate von Lanthan, Hafnium,

Strontium oder Tantal im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% enthält.

Die JP 6-39031 A beschreibt zinkfreie röntgenopake Implantatmaterialien auf der Basis von Calcium- und Strontiumapatit (Jaskeramiken. In den beschriebenen Zusammensetzungen wird als röntgenabsorbierende Komponente in nahezu allen Fällen ausschließlich SrO eingesetzt, lediglich in 2 Beispielen wird bis zu 5 Gew.-% ZrO₂ verwendet. Flußmittel wie NagO oder B₂O₃ sind allenfalls in seht geringen Mengen (max. 0,5 Gew.-%) onltalten.

Die JP 5-331017 A beschreibt zink- und zirkoniumfreie Glaspulver für Dentalzemente, deren röntgenabsorbierende Wirkung auf dem Einsatz von SrO und La₂O₃ (bis 20 Gew.-%) beruht.

In der DE 37 88 816 T2 wird ein Verfahren zur Herstellung von radioopaken, vernetztem Poly(carbonsäure)-Zahnzement mit einem fluorehältigen, zink- und zirkoniumfreien Glaspulver beschrieben. Die notwendige Röntgenabsorption wird durch einen Zustatz von 5 bis 35 Gew.-% StO eingestellt.

In der US 4,215,033 wird ein Dental-Harz-Komposit beansprucht, bestehend aus einem Harz und einem nichtoxischen, alkali- und fluoridfreien Füllstoff, wobei der Füllstoff aus einem zweiphasigen Boroaluminosilicat-Glas beard und eine Phase teilweise wieder entfernt wird. Das Glas kam Zusätze von SrO, CaO und ZnO oder SrO/ZrO; enthalten.

Die DE 44 43 173 C2 beansprucht ebenfalls ein bariumfreies, hoch siliciumbaltiges (50 bis 75 Gew. % SiO₂) Dentalgas mit guter Röntgenabsorption. Weiterlini ist aus der DE 43 23 143 C1 ein barium-, zink- und zirkoniumfreies Den- 15 talglas mit hoher Röntgenabsorption und einer Brechzahl $\eta_s \le 1,56$ bekannt, das eine Zusammensetzung in Gew. % auf Oxidbasis besitzt von SiO₂ 45–65, B₂O₃ 5–20, Al₂O₃ 5–20, CaO 0–10, Sr 015–35 und F₂-O 0–2. Die gute Röntgenopazität wird liter durch einen verhältnismäßig hoben Anteil an SrO erreicht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein bariumfreies föntgenopakes Dentalglass für die Vetwendung in Dentalglas-Kunstsoff-Kompositen zu finden sowie ein Dentalglas-Kunstsoff-Komposit, das ein solches Dentalglas enthält, bereitzustellen. Das Dentalglas und das Dentalglas-Kunststoff-Komposit sollen dabei preiswert und dennoch hochwertig und körpervetriglich sowie zum passiven und aktiven Zahnschutz geeignet sein und hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, des Abbindeverhaltens und der Pestigkeit vorzügliche Eitgenschaften aufweisen.

Die Brechzahl n_d des Dentalglases soll an die zur Verfügung stehenden Dentalkunststoffe, besonders an solche mit einer Brechzahl n_d > 1,60, angepaßt sein, und so den an ein Dentalglas-Kunststoff-Komposit gestellten ästhetischen Anzof orderungen nach einem auftülichen Aussehen genügen.

Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 beschriebene Dentalglas, durch das in Anspruch 11 beschriebene Dentalglas-Kunststoff-Komposit und deren in Anspruch 16 beschriebene Verwendung gelöst.

Das erfindungsgemäße Dentalglas erreicht die Eigenschaften bariumhaltiger Dentalgläser bezüglich der geforderten Röntgenabsorption ohne Einsatz von Bariumverbindungen oder anderer gesundheitlich bedenklicher Substanzen.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Dentalgläsern wird die benötigte Röntgenopazität nicht nur durch eine Komponente allein bewirkt, sondern vielmehr durch eine Kombination verschiedener röntgenabsörbierender Elemente, deren Wirkungen sich vorzugsweise gegenseitig ergänzen, da sie unterschiedliche Bereiche der Strahlung der Röntgenröhre absorbieren.

Der Mindestgehalt an ZnO in den erfindungsgemäßen Gläsern ermöglicht die Ausnutzung der bakteriostatischen Wirkung von Zn²⁺, insbesondere im kritischen Grenzbereich zwischen Füllung und umgebenden Zahn.

Die Brechzahl na des Dentalglases läßt sich über einen weiten Bereich von 1,47 bis 1,70 variieren, wobei über den gesamten Bereich die genannten weiteren Anforderungen erfüllt werden.

Die Brechzahlen ng der Dentalgläser entsprechen denen der üblichen zur Verfügung stehenden Dentalkunstsoffe. Für einen bestimmten Dentalkunstsoff mit vorgegebener Brechzahl ng, insbesondere auch für neuere hochbrechende Kunstdanze mit ng. > 1,6, wie beispielsweise im US 5,679,710 beschrieben, wird ein Dentalgläs mit übereinstimmender Brechzahl bereitgestellt. Damit läßt sich ein dem natürlichen Zahnschmeiz entsprechendes Erscheinungsbild des DentalgläsKunststoff-Komponis ermöglichen.

Das Glas enthält 20-45 Gew.-% SiO₂ als glasbildenden Bestandteil. Bei niedrigeren Gehalten steigt die Kristallisationsneigung in unzullässiger Weise an, so daß keine für den gewünschten Binsatzzweck geeigneten klaren Gläser erhalten werden können. SiO₂-Gehalte über 45 Gew.-% führen zu unvorteilhaft hohen Schmelztemperaturen, während gleichzeitig die hohe Röntgenopazität und der Mindestfluoridgehalt nicht erreicht werden können.

Al₂O₃ wird im Bereich 5-35 Gew.-% und P₂O₃ im Bereich 0-10 Gew.-% eingesetzt. Der fündestgehalt an Al₂O₃ ist erforderlich, um ein Netzwerk mit geeigneten strukturellen Einheiten zu zuchaffen, die einen Einhaut von Fluorid im erforderlichen Maß und somit die Herstellung klarer Gläser ermöglichen. Insbesondere bei hohen Fluoridgehalten wird 5 dazu auch vorzugsweise P₂O₃ eingesetzt. Höhere Al₂O₃-Gehalte als 35 Gew.-% führen zu unvorteilhaft hohen Schmelztemperaturen, P₂O₃-Gehalte über 10 Gew.-% bewirken eine hohe Entmischungsneigung der Gläser sowie eine für die weitere Verarbeitung der Gläser und des nößteren Tünsstz unzureichende chemische Beständigkeit.

1–10 Gew.-% Na₂O werden in den erfindungsgemäßen Gläsern als Flußmittel zur Senkung der Schmelztemperatur eingesetzt. Denselhen Zweck erfüllen K₂O und C₈O, welche gegebenenfalls zusätzlich eingesetzt werden können, wo-55 dei der Gesamtalkalighehlt der Gläser 15 Gew.-% nicht überschreiten sollte, um eine ausreichende chemische und mechanische Beständigkeit zu gewährleisten. Der Einsatz von K₂O und C₈O ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn zur Erzielung einer besonders hohen Röntigenopazilät bei gleichzeitig hoher Brechzahl die Forderung nach pretsgünstigen Rohstoffen am Bedeutung verliett. Der Gehalt soll jedoch auf 1 je maximal 8 Gew.-% beschränkt sein.

B₂O₂ kann ähnlich den Alkalien in Gehalten his 10 Gew.-% als Flußmittel eingesetzt werden. Neben der erniedrigenden Wirkung auf die Schmelziemperatur führt der Einsatz von B₂O₃ gleichzeitig zu einer Verbessereung der Kristallisationsstabilität der Gläser, so dals auch bei höheren Fluordigehalten noch klare, nicht kristallisierende Gläser erhalten werden Können. Höhere Konzentrationen als 10 Gew.-% sind nicht zu empfehlen, da sonst die chemische Beständigkeit zurückgeht.

ZnO wind im Bereich zwischen 2 und 20 Gew.-% eingesetzt. Bei Gehalten unter 2 Gew.-% ist die geforderte bakteriostatische Wirkung der mit den erfindungsgemäßen Gläsern hergestellten Dentalmaterialien nicht mehr sichergestellt. Höere Gehalte als 20 Gew.-% führen zu einer verschlechterten chemischen Beständigkeit. Zudem wird dann die Grenze
der Löslichkeit für ZnO für dieses Glassystem erreicht, so daß Kristallisationsprobleme auftreten. Des weiteren wirkt

sich die Zugabe von ZnO günstig auf das Abbindeverhalten aus.

Zusammen mit dem genannten ZnO-Gehalt gewährleistet ein ZtO-Gehalt zwischen 2 und 10 Gew.-% eine ausreichende Röttigenabsorption der erfindungsgemißen Gläser. Eilm Mindestgehalt von 2 Gew.-% garantiert zudemt die gewinschte chemische Beständigkeit; die mechanischen Bigenschaften, und besonders die Zug- und Druckfestigkeit werden hierbeit verbessert, während sich mit ZhO-Gehalten über 10 Gew.-% der Brechwert quicht im gewünschen Bereich zwischen 1,47 und 1,70 einstellen läßt und gleichzeitig die Schmelztemperaturen und insbesondere die Kristallisationsneizune in unervünschter Weise sansteigen.

Insbesondere bei niedrigen ZnD- und ZrD-Gehalten ist für eine hobe Röntgenopsziät die Zugabe von bis zu 27 Gew. % 50 empfishenswert. Die Zugabe von SO bezindinkt die Brechzalt und wirkt sich glünstig auf die Schmelto zeigenschaften und das Abbindeverhalten aus. SrO-Gehalte über 27 Gew. % führen jedoch zwenstätzter Kristallisation und sollien vermieden werden. Insbesondere bei SO-freien Cläsern ist es bevorzugt, durch eine Zugabe von bis zu 36 Gew. % GaO das gewinschlich Abbindeverhalten zu fördern. Durch Zugabe von bis zu 10 Gew. % La₂O₃ läßt sich die geforderte hobe Röntgenabsorption von Esonders gut einstellen. Die charakteristische Röntgenabsorption von ZnO, ZrO₂ und SrO wird insbesondere durch die charakteristische Röntgenabsorption von La₂O₃ bervorzegned erginkt. Daducte – ts hält man eine ausreichend hohe Röntgenabsorption über den gesamten Energiebereich der für medizinische Zwecke verwendeten Röntgenstalten.

Um die an Dentalgläser gestellten Anforderungen zu erfüllen, muß der Gesamtgehalt der Komponenten B_2O_3 , ZnO, ZrO₂ und La_2O_3 mindestens größer 20 Gew.-% betragen.

Fluorid, eingesetzt als Kryolith (Na₂AlF₆), AlF₃, ŠrF₂ oder als Fluorid der weiteren eingesetzten Ellemente, dient im 20 Bereich zwischen 2 und 20 Gew. Sneben der Brieitung einer niedtigen Brechzallt ag auch als erwünsches Fluoridepoit im Dentalmaterial, welches im Laufe der Zeit Fluorid an die ungebende Zahasubstanz abgibt. Außerdem wird die Herstellung klater Gläser ermöglicht. Daffir ist ein Mindestgehalt von 2 Gew. % erforderlich. Gehalte über 20 Gew. % sind zu vermeiden, da dann die Batmischungs- und Kristallisationsneigung der Glisser bei der Herstellung drastisch ansteigt. Zudem ist dann mit erheblichen Fluoridverlusten bei der Schmelze zu rechnen, was einen deutlich erhölten Aufwand 25 beim Personenschutz und bei der Vermeidung unweltgefährdender Dämpfe erfordet. Der Einsatz von Kryolith als Fluoridverlusten bei der Schmelze gestellt geste

Die Brechzahl des erfindungsgemäßen Dentalglases läßt sich dabei im Bereich von 1,47 bis 1,70 einstellen. Damit das Brscheinungsbild der Dentalglase Kunststoff-Komposite dem von natürlichen Zahnschmetz nahekommt, wird die Brechzahl von Dentalglas und Dentalkunststoff angepaßt. Erfindungsgemäße Dentalgläser mit einer Brechzahl > 1,05 einstellen 330 besondere für den Binsatz von zukunfiststichtigen hochbrechenden Kunstharzen, wie in US 5,679,710 beschrieben, ge-

Brechzahlen im Bereich von 1,47 bis 1,59 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20-45, Al₂O₃ 7-35, B₂O₃ 0,5-10, Na₇O 2-10, K₂O 0-8, Cs₇O 0-8, Summe der Alkalimetall-Oxide 2-10, CaO 0-5, SrO 0-25, ZnO 2-15, ZrO₂ 2-6, P₂O₃ 2-10, La₂O₃ 0-5 und F 7-20 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und 35 La₇O₃ ists > 20 Gew.-%.

Brechzahlen im Bereich von 1,49 bis 1,57 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20-44, Al₂O₁ 3-2-2, B₂O₅ 3-10, R₂O₅ 3-0, R₂

Brechzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,70 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 42 02-30, A₂O₃ 5-25, B₂O₃ 0-10, N₂O₃ 3-10, K₂O 0-8, C₂O₃ O-8, Surme der Alkalimetall-Oxide 3-15, CaO 0-8, SrO 0-25, ZnO 2-20, ZrO₂ 2-10, P₂O₃ 0-10, La₂O₃ 0-10 und F 2-10 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃ ZnO, ZrO₂ und La₂O₃ its > 20 Gew.-%. Diese Dentalgläser zeichnen sich durch eine besonders gute Röntgenopazität aus.

Insbesondere für hochbrechende Dentalkunststoffe mit einer Brechzahl n_d > 1,60 stehen mit den erfindungsgemäßen Dentalgläsern erstmalig bariumfreie röntgenopake Füllgläser mit angepaßter Brechzahl zur Verfügung.

Freehzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,67 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 20-30, Al₂O₃ 5-25, B_O₃ 1-10, Na₂O 3-10, K₂O 0-8, Cs₂O 0-8, Summe der Alkalimetall-Oxide 5-15, CaO 0-5, SrO 10-25, ZnO 8-20, ZrO₂ 4-10, P₂O₃ 2-10, La₂O₃ 3-10 und F₂O² einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O₁ sits 2 20 Gew.-%.

Brechzahlen im Bereich von 1,59 bis 1,66 lassen sich durch ein Dentalglas der Zusammensetzung (in Gew.-%) SiO₂ 50 20-30, A½O₃ 5-15, B₂O₂ 2-5, N₂O 3-7, K₂O 0-5, C₈O 0-5, Summe der Alkalimetall-Oxide 5-13, CaO 0-5, SrO 15-24, ZnO 10-15, ZrO₂ 4-9, P₂O₃ 2-5, La₂O₃ 3-8 und F 2-5 einstellen. Der Gesamtgehalt an B₂O₃, ZnO, ZrO₂ und La₂O ists 2 Ot Gew.-%.

Die erfindungsgemilßen Gilser Können nehen Sr.O, Zr.O, 2.D. und La-O, als weitere frontgenabsschierende Komponenten Oxide der Gruppen (Sc.O₃, X-O₃, Nb₂O₃, Od.O₃, Nb₂O₃) und (HfO₂, Ta-O₃, WO₃) bis zu je 10 Gew-% pross Gruppe enlahlen. Pitr die Henstellung von preisgünstigen Gilssern mit niedrigen Brechzahlen werden diese Komponenten vorzugsweis eine die eine Seiter Gilsen wird die Röntgenopazilät durch eine Kombination aus ZnO, ZrO₂, SrO und ggf. La-O₃ gewährleistet.

Für die zahnärztliche Praxis ist die gute Etkennbarkeit der Füllung im Röntgenhild von hoher Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Dentalgläser bestieren Aluminiumgleichwertdicken von mindestens 4 mm und erfüllen damit die erforderlichen Eigenschaften für die Verwendung in der Zahnrestunation.

Das Dentalglas kam aufgrund seiner Zusammensetzung, aus bei der Glasherstellung gängigen Verbindungen, preiswert hergestellt werden. Durch die vorteilhafte Kombination dieser Verbindungen komte ein, bezüglich Festigkeit, Abbindeverhallen und Verarbeitbarkeit, hochwertiges und körperverträgliches Dentalglas gefunden werden.

Ein erfindungsgemäßes Dentalglas-Kunststoff-Komposit und ein hierfür geeignetes Dentalglas zeichnet sich nicht nur 6d durch die hervorragende Verwendung zum passiven Zahnschutz aus, z. B. in Form von Zahnfüllungen, sondern kann aufgrund seiner Zusammensetzung, besonders durch die Verwendung der bakteriostatischen Komponente Zink und Fluorid, aktiv am präventiven Zahnschutz mitwirken.

Die erfindungsgemäßen Gläser werden folgendermaßen hergestellt:

Die Rohstoffe, bevozugt Carbonate und Fluoride, werden abgewogen und anschließend gründlich gemischt. Das Gläsgemenge wird bei en. 1400-1540/C eingeschnotzen und gut homogenisiert. Die Flemperatur beim fießen beträgt 1280-1460/C. Der Guß erfolgt vozugsweise auf wassergedühlte Stahlplatten oder -wzlzen. Die klaren Glasplätichen mit Dieken bis 2 mm Können anschließend leicht mit bekannten Mitteln zu disaputven für Dentalanwendungen aufgemahlen werden. Ein Schmetzbeispiel zur Herstellung eines Dentalglases entsprechend Beispiel 1.4 ist in Täbelle 3 angeführt.

Nach seiner Herstellung wird aus dem Glas in an sich bekannter Weise z. B. durch Mählen und ggf. Sieben ein Glaspülver hergestellt, das die für Dentalzwecke übliche mittlere Teilchengröße von ≤ 10 μm, inzbesondere 0,5 bis 5 μm, bevorzugt (7,1 bis 1,5 μm bestizt.) Die Pulverkörmung spielt eine wichtige Rolle, sie beeinflußt die Polienbarkeit der Komposite, sowie die Abrasions- und mechanische Festigkeit. Zur Erzielung guter mechanischer Eigenschaften ist in üblicher 10 Weise eine nicht zu enge Kongrößerverteilung günstig, wis eis z. B. durch übliche Vermahlung und Absiebung der Grobanteile erreicht wird. Eine maximale Palchengröße von 40 μm, vorzugsweise 20 μm, insbesondere 10 μm sollte nicht überschritten werden. In dieser Form ist das Glaspülver zur Verwendung als Füllmittel für als Zahnfüllungen verwendete Dental-Komposite besonders geeignet.

Es ist vielfach üblich, die Dentalglaspulver zu silanisieren, wobei die Silanisierung sowohl an sich als auch für diesen 15 Verwendungszweck wohlbekannt ist. Die Silanisierung erleichtert das Erreichen eines hohen Füllgrades im Komposit und wirkt sich fünstig auf die mechanischen lügenschaften des Komposits aus.

Ein erfindungsgemäßes Dentalglas-Kunststoff-Komposit besteht aus üblichen Dentalkunststoffen und einem erfindungsgemäßen Dentalglaspulver.

Vorzugsweise stimmt die Brechzahl n_d des Dentalglases mit der des Dentalkunststoffs besser als 0,05 überein, wobei 20 die Brechzahl n_d des Dentalkunststoffs bevorzugt > 1,60 ist.

Zur Herstellung von als Zahnfüllung verwendbaren Dental-Kompositen wird das Glaspulver mit in der Zahnmedizin hiblichen, hirbanen Kunstharzen gemischt. Als Kunstharze werden blewriegend UV-hirbatre Hazze auf Acrylar, Methacrylar, 2.2-Bis-[4-G-Methacrylar-y-Lydroxyp-copoxy)-phenyl]-propan (Bis-GMA-), Urethan-Methacrylar, Alcan-dioldimethacrylar-doed Cynarcyltabasis verwendet Class zur Füllung verwendete Glaspulver liegt in den fertigen Kunst-barzysaten in Gewichtsanteilen von bis zu 80 Gew.-9s vor, wobei der Glaspulveranteil aus Festigkeitsgründen so hoch wie mödlich zu wählen ist.

Tabelle I enthält 5 Ausführungsbeispiele und Eigenschaften (Brechzahl ng. Aluminiumgleichwertdicke Al-GWD) im Zusammensetzungsbereich, in dem Dentalgläser mit niedrigen Brechzahlen zu finden sind, Tabelle 2 weitere 5 Beispiele mit hohen Brechzahlen.

Tabelle 1

Beispiele für niedrigbrechende Gläser (Zusammensetzung in Gew.-%)

Beispiel	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
·					
SiO ₂	38	20	25	23	30
Al ₂ O ₃	12	12	15	12	12
B ₂ O ₃	10	10	10	10	5
Na₂O	2	2	7	7	3
SrO	-	10	-	10	-
ZnO	6	15	15	6	15
ZrO ₂	3 .	3	6	3	6
P ₂ O ₅	5 .	10	5	10	10
La ₂ O ₃	4	2	2	4	4
F	20	16	15	15	15
B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃	23	30	33	23	30
n _d	1,514	1,569	1,530	1,535	1,565
Al-GWD [mm]	6,3	8,1	4,6	7,3	7,0

65

35

4n

45

50

55

Tabelle 2

Beispiele für hochbrechende Gläser (Zusammensetzung in Gew.-%)

Beispiel	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
SiO ₂	30	25	30	22	20
Al ₂ O ₃	5	10	7	13	10
B ₂ O ₃	5	2	5	2	2
Na₂O	5	7	6	2	5
K₂0	-	-	-	2	5
Cs ₂ O	-	3	-	5	3
Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	5	10	6	9	13
CaO	5.	-	-	-	5
SrO	24	15	23	20	15
ZnO	10	15	10	15	14
ZrO ₂	8	8	4	7	9.
P ₂ O ₅	-	4	4	3	2
La₂O₃	3	6	8	6	8
F	5	5 .	3	3	2
B ₂ O ₃ + ZnO + ZrO ₂ + La ₂ O ₃	26	31	27	30	33
n _d	1,608	1,601	1,598	1,634	1,656
AI-GWD [mm]	11,4	11,3	11,3	12,3	11,9

Tabelle 3

Schmelzbeispiel für 100 kg berechnetes Dentalglas (entsprechend Tabelle 1, Beispiel 1.4)

45	Komponente	Gew %	Rohstoff	Einwaage/kg
45	SiO ₂	23,0	SiO ₂	23,01
	Al ₂ O ₃	12,0	Al(OH)₃	4,57
50	Na₂O	7,0	. Na₃AlF ₆	15,81
50	P ₂ O ₅	10,0	AI(PO ₃) ₃	12,53
	B ₂ O ₃	10,0	H₃BO₃	17,77
55	SrO	10,0	SrF ₂ '	12,50
	ZnO	6,0	ZnO	6,01
	ZrO ₂	3,0	ZrO ₂	3,06
60	La ₂ O ₃	4,0	La₂O₃	4,01
	F	15,0	AIF ₃	4,49
	Summe	100,0		103,76

Patentansprüche

 Bariumfreies röntgenopakes Dentalglas, gekennzeich 	net durch eine Zusammensetzung (in Gew%) von:	
		5
SiO ₂	20-45	3
Al ₂ O ₃	5–35	
B_2O_3	0–10	
Na ₂ O	1–10	
K₂O	0-8	
Cs ₂ O	0-8	10
	1-15	
Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	0–8	
CaO		
SrO	0-27	
ZnO	2–20	15
ZrO ₂	2–10	13
P_2O_5	0–10	
La_2O_3	0–10	
F	2–20	
$B_2O_3+ZnO+ZrO_2+La_2O_3$	> 20	
und eine Brechzahl n _d von 1,47 bis 1,70		20
und only processing for 1,17 on 1,70		
2. Dentalglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ei	ine Zusammensetzung (in Gew%) von:	
SiO ₂	20-45	25
Al ₂ O	7–35	
B ₂ O ₃	0.5-10	
Na ₂ O	2-10	
K ₂ O	0-8	
	0–8	30
Cs ₂ O	2–10	
Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O		
CaO	0-5	
SrO	0-25	
ZnO	2–15	
ZrO ₂	2–6	35
P ₂ O ₅	2-10	
La ₂ O ₃	0-5	
F	7–20	
B ₂ O ₃ +ZnO+ZrO ₂ +La ₂ O ₃	> 20	
und eine Brechzahl nd von 1,47 bis 1,59	> 20	40
and one brochem in you 1,47 on 1,59		
3. Dentalglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet d	lurch eine Zusammensetzung (in Gew%) von:	
77.0	20.44	45
SiO ₂	20-44	5
Al_2O_3	12-22	
B_2O_3	5–10	
Na ₂ O	2–8	
CaO	0–4	
SrO	0-18,5	50
ZnO	3–15	
ZrO ₂	3-6	
P ₂ O ₅	4–10	
La ₂ O ₃	0-4	
Ea ₂ O ₃ F	10–20	55
	> 20	
$B_2O_3+Z_1O+Z_1O_2+La_2O_3$	> 20	
und eine Brechzahl n _d von 1,49 bis 1,57		
4. Dentalglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ei	ine Zusammensetzung (in Gew%) von:	60
	00.00	
SiO ₂	20–30	
Al_2O_3	5–25	
B_2O_3	0–10	
Na ₂ O	3–10	65
K ₂ O	0-8	
Cs ₂ O	0–8	
00,0		

	Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	3-15
	CaO	0–8
	SrO	0-25
	ZnO	2-20
5	ZrO ₂	2-10
	P ₂ O ₅	0-10
	La ₂ O ₃	0-10
	F	2-10
	B ₂ O ₃ +ZnO+ZrO ₂ +La ₂ O ₃	> 20
10	und eine Brechzahl nd von 1,59 his 1,70	

5. Dentalglas nach Anspruch 1 oder 4, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

```
20 - 30
            SiO2
15
                                                                                      5-25
            Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
                                                                                      1-10
            B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
                                                                                      3-10
            Na<sub>2</sub>O
                                                                                      0-8
            K<sub>2</sub>O
                                                                                      0-8
            Cs2O
20
                                                                                      5-15
            Na2O+K2O+Cs2O
                                                                                      0-5
            CaO
            SrO
                                                                                      10-25
            ZnO
                                                                                      8-20
            ZrO2
                                                                                      4-10
25
            P2O5
                                                                                      2-10
                                                                                      3-10
            La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
                                                                                      2-7
            B2O3+ZnO+ZrO2+La2O3
                                                                                     > 20
            und eine Brechzahl von 1,59 bis 1.67
```

6. Dentalglas nach Anspruch 1, 4 oder 5, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

35	SiO ₂ Al ₂ O ₃	20-30 5-15
	B ₂ O ₃	2-5
	Na ₂ O	3-7
	K ₂ O	0-5
	Cs ₂ O	0-5
10	Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	5-13
	CaO	0-5
	SrO	15-24
	ZnO	10-15
	ZrO ₂	4–9
15	P_2O_5	2-5
	La_2O_3	3-8
	F	2-5
	B ₂ O ₃ +Z ₀ O+Z ₁ O ₂ +La ₂ O ₃	.> 20

und eine Brechzahl von 1,59 bis 1,66

3

50

55

60

- 7. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von his zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide der Gruppe Se₂O₃, Y₂O₃, Nb₂O₅, Gd₂O₃, Yb₂O₃, wobei die Summe dieser Oxide nicht rößer als 10 Gew.-% ist.
- Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von his zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide der Gruppe HfO₂, Ta₂O₅, WO₂, wOote die Summe dieser Oxide nicht größer als 10 Gew.-% ist.
 - 9. Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch eine Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 4 mm.
 - Dentalglas nach wenigstens einem der Ansprücbe 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dentalglaspulver eine mittlere Teilchengröße von ≤ 10 µm, insbesondere von 0,5 bis 5 µm besitzt.
 - Dentalglas-Kunststoff-Komposit, enthaltend einen Dentalkunststoff und ein Dentalglas nach wenigstens einem der Ansortiche 1 bis 10.
- Dentalglas-Kunstsoff-Komposit nach Anspruch 11, dadureb gekennzeichnet, daß der Dentalkunststoff ein üherwiegend UV-bärbares Harz auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis [4(-3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Unethan-Methacrylat-, Alcandioldimethacrylat- oder Cyanacrylatbasis ist.
 - 13. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Brechzahl n_d des Dentalglases mit der des Dentalkunststoffs besser als 0,05 übereinstimmt.

- 14. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Brechzahl n_d des Dentalkunststoffs > 1,60 ist.
- 15. Dentalglas-Kunststoff-Komposit nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 14, gekennzeichnet durch einen Dentalglasgehalt von bis zu 80 Gew.-%.
- 16. Verwendung von Dentalgläsern nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder Dentalglas-Kunststoff-Kompositen 5 nach einem der Ansprüche 11 bis 15 zur Zahnfüllung.

- Leerseite -